I.

Beitrag

zur

Kenntnis der Linnemann'schen Reaction.

II.

Beiträge zur Kenntnis der Biazolone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 14. August 1893

VON

Eugen König

AUS BARMEN.

OPPONENTEN:

Hr. cand. phil. Fritz Horst.
„ Dr. phil. Franz Schönfeld.
„ Dr. phil. Hans Wolf.

BUCHDRUCKEREI VON FUNCKE & NAETER

KÖPENICKER STRASSE 114.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0194

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser

I.

Beitrag

zur

Kenntnis der Linnemann'schen Reaction.

Theoretischer Teil.

Unter den vielen Methoden zur Darstellung von Alkoholen hat in neuerer Zeit vorzüglich die sogenannte „Linnemann'sche Reaktion“ [1]) ein erhöhtes Interesse hervorgerufen durch die Entstehung von Produkten, welche theoretisch durchaus nicht vorauszusehen waren.

Die Ansicht Linnemann's[2]), dass bei Zersetzung salpetrigsaurer Monaminbasen, solange die Natur der Base die Neubildung einer Methylgruppe zulässt, stets ein Derivat entstehe, welches um eine Methylgruppe reicher sei als die ursprüngliche Base, und dass die Entstehung sekundärer Alkohole statt der theoretisch zu erwartenden primären Alkohole auf der Wanderung von Wasserstoffatomen im Molekül beruhe, ist schon von V. Meyer, Barbieri und Forster[3]) dadurch widerlegt worden, dass es denselben gelang, die intermediäre Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen nachzuweisen. Demnach müsste die Reaktion etwa folgendermaassen verlaufen:

I. $CH_3 - CH_2 - CH \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} - CH_2 \begin{matrix} N H_2 \\ N O \end{matrix}$

$= CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + 2N + 2H_2O.$

II. $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2O$

$= CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_3.$

[1]) Liebig's Ann. 144, 131.

[2]) Liebig's Ann. 162, 25.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 534, und 10, 130.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese wurde bestärkt durch die Arbeiten Butleroffs[4]), welcher bewies, dass die Aethylenkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Säuren imstande sind, Wasser zu addiren.

Während nun aber Frentzel[5]) und später Herrmann[6]) in der sechsten Reihe vermöge des Linnemann'schen Verfahrens zu den entsprechenden normalen Alkoholen kamen und letzterer daraus den Schluss herleitete[7]), „dass die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche von der Propylreihe an zu isomeren Alkoholen führen kann, bei steigendem Molekulargewicht schnell abzunehmen und schon in der sechsten Reihe verschwunden zu sein scheine", so gelangte Schönfeld[8]) in der neunten Reihe zu einem ganz anderen Resultat. Er stellte nicht nur fest[9]), dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nonylamin

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - C_6H_{13}$$

die intermediäre Bildung eines Nonylens von der Struktur

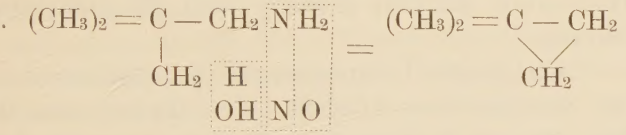
$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle ||}{C}} - C_6H_{13}$$

eintrete, sondern beobachtete auch, dass bei der Reaktion ausschliesslich der tertiäre Alkohol gebildet wird: „das Auftreten einer primären Verbindung konnte überhaupt nicht konstatirt werden".

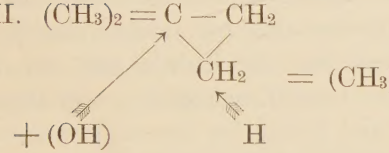
---

[4]) Liebig's Ann. 180, 246.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 743.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 189.
[7]) Inaug.-Dissert., pag. 24.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3350.
[9]) Inaug.-Dissert., pag. 17.

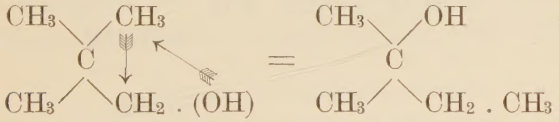
Das überraschende Resultat, welches Freund und Lenze [10]) bei ihren Versuchen zur Synthese eines neuen Amylalkohols erhielten, dass nämlich bei der Zersetzung des salpetrigsauren Trimethyläthylamins $(CH_3)_3 \equiv C - CH_2NH_2NO_2H$ statt eines Alkohols von der Konstitution $(CH_3)_3 \equiv C - CH_2OH$ der tertiäre Alkohol $(CH_3)_2 = C(OH) - C_2H_5$ resultirte, lässt zwei Deutungen über den Verlauf der Reaktion zu. Nimmt man die intermediäre Bildung eines Kohlenwasserstoffs an, so wäre nur die Entstehung eines Dimethyltrimethylens denkbar:



II.



Lenze hat aber die Bildung eines Kohlenwasserstoffs nicht nachweisen können; es ist daher die Annahme einer Atomwanderung im Molekül in vorliegendem Falle nach dem Schema



eine ebenso berechtigte, wenn nicht wahrscheinlichere.

Zu dem gleichen Resultat wie Lenze gelangte Eschert [11]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2865 bis 2869, und 24, 2150.

[11]) Berlin, Inaug.-Dissert., pag. 40.

auf das Dimethyläthylcarbincarbinamin. Auch diesem Chemiker gelang es nicht, einen intermediär oder nebenbei gebildeten Kohlenwasserstoff zu beobachten, und er erhielt statt des erwarteten normalen Alkohols $(CH_3)_2=C-CH_2OH$ eine tertiäre Verbindung, von der C_2H_5
er es unentschieden lässt, ob derselben die Konstitution $(C_2H_5)_2=C(OH)-CH_3$ oder $(CH_3)_2=C(OH)-C_3H_7$ zukommt. Auch hier ist die intermediäre Bildung eines Kohlenwasserstoffs durch das Experiment nicht erwiesen und daher die Annahme einer Atomwanderung nach Hoogewerff und van Dorp[12]) wohl die einfachste Erklärung.

Alle obigen Untersuchungen beschäftigen sich mit der Synthese von Alkoholen der aliphatischen Reihe. Die einzigen Notizen über ähnliche Versuche in der aromatischen Reihe finden sich bei Immerwahr[13]) und Remse[14]). Der Erstere hat die Einwirkung von salpetriger Säure auf das durch Kondensation von Benzylcyanid und Furfurol und Reduktion des so gewonnenen Nitrils dargestellte γ-Furfur-β-Phenylpropylamin in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Leider aber lässt er die Frage unentschieden, welcher von den zwei möglichen Alkoholen

$$C_4H_3O-CH_2-CH\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2OH\end{matrix}$$

und

$$C_4H_3O-CH_2-C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\OH\end{matrix}$$

[12]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 9, 225.

[13]) Berlin, Inaug.-Dissert., pag 32, und Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2845.

[14]) Rostock, Inaug.-Dissert., pag. 28 und 29, und Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2859.

der von ihm erhaltene ist, auch giebt er keinen Siedepunkt an, beweist dagegen durch die Analyse und einige Reaktionen, dass er wirklich einen Alkohol in Händen gehabt hat.

Auch Remse, der ein Diphenylpropylamin von der Konstitution $\begin{matrix} C_6H_5 - CH_2 \\ | \\ C_6H_5 - CH - CH_2NH_2 \end{matrix}$ der Linnemann-schen Reaktion unterworfen hat, erhielt einen Alkohol, dessen Siedepunkt er zu 300 bis 302° angiebt, und ertheilt demselben normale Konstitution: einen Beweis für diese Annahme aber führt er nicht an.

Auf Anregung des Herrn Privat-Dozenten Dr. M. Freund unternahm ich es daher, den Verlauf der Linnemann'schen Reaktion bei ihrer Anwendung auf das β-Phenylpropylamin zu untersuchen. Von den fünf möglichen Phenylpropylalkoholen sind bis jetzt nur drei bekannt, von den fünf entsprechenden Aminen aber nur ein einziges. Letzteres, das

normale Phenylpropylamin

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

wurde von Tafel[15]) aus Zimmtaldehydphenylhydrazon durch Reduktion mit Eisessig und Natriumamalgam in einer Ausbeute von 30 pCt. gewonnen. Dasselbe ist ein wasserhelles Oel vom Siedepunkt 221,5° (korr.).

Von den bekannten Phenylpropylalkoholen wurde der

normale Propylalkohol

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

von L. Rügheimer[16]) durch längeres Behandeln von Zimmtalkohol mit Wasser und Natriumamalgam im siedenden Wasserbade dargestellt. Als Nebenprodukt

[15]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1930, und 22, 1857.
[16]) Liebig's Ann. 172, 123.

erhielt derselbe Allylbenzol. Hatton und Hodgkinson[17]) fanden diese Angabe bestätigt und schreiben einen möglichst grossen Ueberschuss von Wasser vor. Nach Rügheimer sind in dem käuflichen Zimmtalkohol relativ grosse Mengen des normalen Phenylpropylalkohols vorhanden und Miller[18]) stellte sein Vorkommen im Storax als Zimmtsäureester fest. Der Siedepunkt wird von allen diesen Forschern übereinstimmend zu 235° angegeben.

Das

Aethylphenylcarbinol

$$C_6H_5 - CH(OH) - C_2H_5$$

wurde von Barry[19]) und von Errera[20]) aus Aethylphenylketon mit Natriumamalgam dargestellt. Von Wagner[21]) wurde es durch Eintröpfeln von Bittermandelöl in abgekühltes Zinkäthyl und, nach 9tägigem Stehen, Zerlegen des Produkts mit Wasser erhalten. Dasselbe siedet nicht unzersetzt bei 219°, dagegen unzersetzt bei 143° und 87 mm.

Das

Methylbenzylcarbinol

$$C_6H_5 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$$

wurde von Errera[22]) neben anderen Körpern beim Behandeln von Methylbenzylketon mit Natriumamalgam bei Gegenwart von wässrigem Alkohol erhalten. Siedepunkt: 214,5 bis 215,5° (korr.).

Von dem tertiären Alkohol, dem

Dimethylphenylcarbinol

$$C_6H_5C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

---

[17]) Journ. of chem. Soc. 39, 319.

[18]) Liebig's Ann. 188, 202.

[19]) Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1874, 535.

[20]) Gazz. chim. ital. 16, 320.

[21]) Journ. der russ. chem. Ges. 16, 322.

[22]) Gazz. chim. ital. 16, 315.

ist bis jetzt nur die Sulfonsäure $C_6H_4\diagup^{SO_3H}_{C(OH)=(CH_3)_2}$ bekannt. Dieselbe wurde von R. Meyer und A. Baur[23]) durch Oxydation von Isopropylbenzolsulfonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung erhalten.

Der Zweck dieser Arbeit sollte nun sein, aus dem Methylbenzylcyanid V. Meyer's[24]) das unbekannte β-Phenylpropylamin herzustellen und hierauf salpetrige Säure einwirken zu lassen. Es konnte dann der normale β-Phenylpropylalkohol oder das Dimethylphenylcarbinol entstehen. Die Oxydation musste dann den gewünschten Aufschluss über den Verlauf der Reaktion geben. Im ersteren Falle war Hydratropasäure, im zweiten Benzoësäure zu erwarten. Es sei gleich hier erwähnt, dass meine Resultate zwar keinen absolut sicheren Schluss zulassen, jedoch die Entstehung des tertiären Alkohols den höheren Grad der Wahrscheinlichkeit für sich hat.

[23]) Liebig's Ann. 219, 301.
[24]) Liebig's Ann. 250, 118.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangspunkt zu meinen Untersuchungen diente das nach den Angaben von V. Meyer[25]) dargestellte Methylbenzylcyanid.

50 g Benzylcyanid wurden mit einem Molekül (17,1 g) frisch geschmolzenem und noch heiss in heissem Mörser mit heissem Pistill möglichst fein gepulvertem Aetznatron in einem $^1/_2$ l-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gemischt und dann ein Molekül (60,7 g) Jodmethyl hinzugegeben. Dieses Gemisch wurde mittelst eines Wasserbades angewärmt, worauf alsbald eine lebhafte Reaktion eintrat, welche nach etwa $^3/_4$ Stunden durch abermaliges kurzes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5 - CH_2 - CN + NaOH + CH_3J$$
$$= C_6H_5 - \underset{\diagdown}{\overset{CH_3}{CH}} - CN + NaJ + H_2O.$$

Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Satz von Jodnatrium und unzersetztem Aetznatron und einer darüber stehenden Schicht eines Gemenges von etwas Jodmethyl, Benzylcyanid, Methylbenzylcyanid, wenig Amiden und Wasser. Es gelang nun nicht, den Rückstand abzusaugen und das Filtrat zu fraktioniren.

[25]) loc. cit.

Das ausserordentlich fein verteilte Jodnatrium und Aetznatron verstopfte alle Filter und ausserdem ging in das Filtrat eine gesättigte wässerige Lösung der anorganischen Substanzen über, die trotz längerem Trocknen über geglühtem Kaliumkarbonat nicht vollkommen von dem Gemisch der Oele getrennt werden konnte und bei der nachherigen Destillation durch Abscheidung eines festen Körpers (wahrscheinlich NaJ und NaOH) sehr unliebsame Störungen verursachte. Bei späterem Arbeiten mit grösseren Mengen wurde daher das Oel des Reaktionsproduktes abgegossen, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und das Ganze in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt und von der wässerigen Schicht getrennt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über reinem Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wurde dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Nach mehrmaligem Destilliren wurde unter Anwendung eines Kolbens mit hohem Kugelaufsatz bei 228 bis 230° das Gemisch der gleichsiedenden Nitrile Benzylcyanid und Methylbenzylcyanid in genügender Reinheit erhalten. Um nun hieraus das gesuchte Nitril zu isoliren, wurde nach der Methode von Howard V. Frost[26]) ein Ueberschuss von Benzaldehyd hinzugegeben und durch Zusatz von etwa 5 cbcm Natriumäthylat das unangegriffene Benzylcyanid in das erst bei 360° siedende α-Phenylzimmtsäurenitril übergeführt. Nunmehr wurde aus dem Reaktionsprodukt das überschüssige Natriumäthylat durch Zusatz von Wasser entfernt und das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestilliren der ätherischen Lösung wurde die Fraktion von 180 bis 235° zur Entfernung der letzten Spuren

[26]) Liebig's Ann. 250, 157.

von Benzylcyanid einer abermaligen Kondensation mit Benzaldehyd unterworfen und dann das durch mehrmaliges Fraktioniren und Aufarbeiten des Vorlaufs möglichst vollständig gewonnene Methylbenzylcyanid zur Entfernung der letzten Spuren von Benzaldehyd längere Zeit mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, in Aether aufgenommen, getrocknet und abermals fraktionirt. Bei 228 bis 229° geht dann reines Methylbenzylcyanid über. Die Ausbeute betrug etwa 42 pCt. der Theorie.

Um dieses schlechte Resultat zu verbessern wurden zwei Versuche gemacht.

I. 300 g Benzylcyanid wurden mit dem $2^1/_2$ fachen der berechneten Menge gleicher Moleküle Aetznatron und Jodmethyl behandelt. Ausbeute: 57 pCt. der Theorie.

II. 300 g Benzylcyanid wurden mit der berechneten Menge Aetznatron (102.6 g) und Jodmethyl (364 g) behandelt und nach der fraktionirten Destillation des Reaktionsproduktes das Gemisch der beiden Nitrile einer abermaligen Behandlung mit denselben Mengen Natriumhydrat und Jodmethyl unterworfen. Die weitere Verarbeitung des Produktes geschah in der oben beschriebenen Weise. Ausbeute: 79 pCt. der Theorie.

Von dem auf diese letzte Weise dargestellten Methylbenzylcyanid wurde eine Analyse gemacht.
0,2250 g Substanz gaben 0,6787 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.

Berechnet für C_9H_9N			Gefunden
C:	108 =	82,44 pCt.	82,27 pCt.
H:	9 =	6,87 „	7,03 „
N:	14 =	10,69 „	
	131 =	100,00 pCt.	

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dass eine mehrmalige Behandlung der Nitrile mit Alkali und Jodmethyl keine nennenswerthe Verseifung hervorruft, denn

es wurden nur ganz geringe Spuren eines festen Körpers mit sauren Eigenschaften erhalten. Ebenso erscheint die Einführung einer zweiten Methylgruppe in das Benzylcyanid absolut ausgeschlossen.

Reduktion des Methylbenzylcyanids.

Aus dem auf oben beschriebene Weise dargestellten Nitrile wurde nun nach den Ladenburg-Bamberger'schen Methode das β-Phenylpropylamin dargestellt. Während diese Operation in der aliphatischen Reihe fast quantitativ zu gehen pflegt, entsteht in der aromatischen Reihe unter Abspaltung von Blausäure zum weitaus grösseren Theile der entsprechende Kohlenwasserstoff. (Vide Remse sowie Immerwahr[27]). Verschiedene Vorversuche wiesen darauf hin, dass, je heftiger die Reaktion, desto grösser die Ausbeute an Amin ist. Es wurden daher je 30 g Nitril in etwa dem zwölffachen der berechneten Menge absoluten Alkohols gelöst und die siedend heisse Lösung auf das zweieinhalbfache der berechneten Menge metallischen Natriums möglichst schnell fliessen gelassen, welches letztere sich in feine Scheiben geschnitten in einem $2^1/_2$ l-Kolben mit über 2 m langem, nicht zu engem Kühler befand. Die ausserordentlich heftige Reaktion wurde durch Anwärmen des Kolbens mittelst eines Wasserbades in möglichst gleicher Lebhaftigkeit erhalten und etwa sich ausscheidendes Natriumäthylat durch weiteren Zusatz von Alkohol schnell wieder gelöst bis auch die letzte Spur Natrium verschwunden war. Bei der Operation traten nicht unbedeutende Mengen von Ammoniak auf, auch machte sich ein starker Geruch nach Cyan bemerkbar, doch gelang es, das Entweichen von Alkoholdämpfen fast vollkommen zu verhüten. Nach 1 bis $1^1/_4$ Stunden war

[27]) loc. cit.

die Reaktion beendigt. Sie vollzieht sich nach den Gleichungen:

$$\text{I. } C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CN+4H=C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2NH_2$$

$$\text{II. } C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CN+2H=C_6H_5-CH_2-CH_3+HCN.$$

Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Wasser bis zur vollständigen Lösung des erstarrten Natriumäthylats versetzt und dann das gebildete Amin und das Aethylbenzol durch Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage befand sich wenig sehr verdünnte Salzsäure und es wurden stetig weitere geringe Mengen zugesetzt, da sich bei Anwendung starker Salzsäure durch teilweise Zersetzung des Amins dichte Nebel von Chlorammon bilden. Anfangs gingen mit den Wasserdämpfen fast nur Alkohol und Kohlenwasserstoff über, späterhin das Amin. Als nach ungefähr $1^1/_2$ Stunde keine Oeltropfen mehr im Destillate erschienen, wurde die Operation unterbrochen.

Um nun die Bildung des Aethylbenzols nachzuweisen, wurde die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Hierbei ging bei 80 bis 90° mit einem verdünnten Alkohol der grösste Teil des gebildeten Kohlenwasserstoffs über und konnte aus dem genügend mit Wasser verdünnten Destillate mit Aether extrahirt werden. Aus der ätherischen Lösung wurde nach mehrfacher fraktionirter Destillation ein konstant bei 135° siedendes wasserklares Liquidum von aromatischem Geruch eliminirt, welches durch seine Eigenschaften und die Analyse als Aethylbenzol identifizirt wurde.

0.3262 g Substanz gaben 1,0807 g CO_2 und 0,2811 g H_2O.

Berechnet für C_8H_{10}		Gefunden
C: 96 =	90,56 pCt.	90,36 pCt.
H: 10 =	9,44 „	9,58 „
106 =	100,00 pCt.	

Die salzsaure Lösung des Amins wurde eingedampft. Dabei schied sich bald ein dunkelbraunes Oel ab, welches beim Erkalten zu einem Harz erstarrte. Verschiedene Versuche, aus diesem Harz einen Körper zu isoliren, führten zu keinem Resultat. Das Filtrat davon wurde zur Trocknis eingedampft und hinterliess dann eine graue Masse, aus der sich das Chlorhydrat der Base nicht eliminiren liess. Es wurde daher zunächst die freie Base dargestellt.

β-Phenylpropylamin.

$$C_6H_5 - CH(CH_3) - CH_2 - NH_2$$

Die möglichst konzentrirte Lösung des Chlorhydrats wurde in einem Scheidetrichter mit Aether überschichtet, vorsichtig mit einem Ueberschuss von konzentrirter Natronlauge versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die mit Stangenkali entwässerte ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein bräunliches Oel, aus welchem durch fraktionirte Destillation ein konstant bei 210° (unkorr.) siedendes, lichtbrechendes, wasserhelles Oel von stark basischem, fischartigem Geruch und stark alkalischer Reaktion gewonnen wurde. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich und schwimmt auf demselben; mit Alkohol, Aether und Benzol ist es in jedem Verhältnis mischbar. An der Luft zieht es Kohlensäure an und bildet damit einen krystallinischen Körper, aus dem beim Erwärmen die Base wieder frei wird.

Die Ausbeute an reinem Amin betrug 15 pCt. der Theorie.

Analysen:

I. 0,2563 g Subst. gaben 0,7497 g CO_2 und 0,2262 g H_2O.
II. 0,2777 „ „ „ 0,8113 „ CO_2 „ 0,2519 „ H_2O.
III. 0,2325 „ „ „ 21,3 ccm N, b = 759 mm. t = 16°.

Berechnet für $C_9H_{13}N$		Gefunden I.	II.	III.
C: 108 =	80,00 pCt.	79,79	79,68	— pCt.
H: 13 =	9,63 „	9,81	10,08	— „
N: 14 =	10,37 „	—	—	10,57 „
135 =	100,00 pCt.			

Versuche zur Darstellung des Chlorhydrats.

Beim Uebergiessen des Amins mit konzentrirter Salzsäure unter Kühlung entwickelten sich dichte weisse Nebel, während die Substanz sich braun färbte. Es wurde daher das Amin mit möglichst geringem Ueberschuss von stark verdünnter Salzsäure versetzt und die entstandene Lösung zur Trocknis verdampft. Der graubraune harzige Rückstand wurde auf porösen Thon gestrichen. Es hinterblieb eine relativ geringe Menge einer grauen Masse. Dieselbe wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit schied sich eine geringe Menge eines dickflüssigen, bräunlichen Oels ab, welches sich beim Erwärmen dunkler färbte, beim Stehen im Vacuum keinerlei Veränderung zeigte und selbst in der Kältemischung nicht erstarrte. Auch anhaltendes Rühren mit einem Glasstab führte zu keinem Ziel. Aus der Lösung in absolutem Alkohol fielen auf Zusatz von Aether schneeweisse Blättchen, die sich aber an der Luft gleich wieder in ein Oel verwandelten. Mannigfache Krystallisationsversuche mit

den verschiedensten Lösungsmitteln und unter den verschiedensten Verhältnissen verliefen ohne Resultat. Da sich aus diesen Versuchen entnehmen liess, dass das Chlorhydrat äusserst hygroskopisch sei, so wurde die freie Base in absolutem Aethyläther gelöst und auf das sorgfältigste getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sofort schieden sich schöne weisse Blättchen ab, von denen ein Theil auf porösen Thon gestrichen und in einen Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht, der andere mit der darüber stehenden Flüssigkeit ebenfalls in einem Vacuumexsiccator eingedunstet wurde. Allein auch diese Versuche hatten keinen Erfolg: die auf Thon gestrichene Substanz zog vollständig in denselben hinein: die unter Aether befindliche hinterblieb wieder als dasselbe Oel.

Es wurde daher von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen und zur näheren Charakterisirung des Amins einige andere Derivate desselben dargestellt.

Platindoppelsalz.

$$\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 - CH - CH_2NH_2HCl \end{array}\right)_2 + PtCl_4.$$

Die freie Base wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, die Lösung im Wasserbade eingedickt und dann in der Wärme ein geringer Ueberschuss von Platinchlorid hinzugegeben. Sofort schieden sich prachtvolle goldgelbe, glänzende Blättchen ab, die aus heisser salzsaurer Lösung umkrystallisirt wurden. Auf porösem Thon und dann bei 90° getrocknet, zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen, über 140°

Analysen:

I. 0,2414 g Subst. hinterliessen 0,0691 g Pt.
II. 0,2137 „ „ gaben 0,2474 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$	I.	II.
Pt: 28,68 pCt.	28,62	— pCt.
C: 31,76 „	—	31,57 „
H: 4,12 „	—	4,34 „

Golddoppelsalz.

$$C_6H_5 - CH(CH_3) - CH_2 - NH_2HCl + AuCl_3.$$

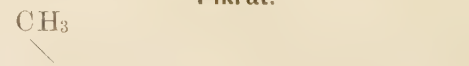
Aus einer konzentrirten, möglichst neutralen salzsauren Lösung des Amins fiel in der Kälte auf Zusatz von Goldchlorid sofort ein schön krystallisirter, rötlich gelber Körper aus. Derselbe ist in Wasser unlöslich, schmilzt beim Erwärmen unter Wasser zu einem rötlichen Oel, welches erst nach längerem Stehen erstarrt. Dasselbe Oel resultirt, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats bei einer Temperatur über 40° mit Goldchlorid versetzt. Der Körper wurde nach dem Trocknen auf Thon in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung bei 45 bis 50° mit soviel Wasser versetzt, dass sie eben noch klar blieb. Beim langsamen Verdunsten schieden sich dann derbe, augenscheinlich monokline Krystalle von orangegelber Farbe ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren und Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 124° zeigten. Die nicht ganz trockne Substanz schmilzt schon bei 80 bis 85°.

Analyse:

0.2218 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0914 g Au.

Berechnet für $C_9H_{13}NHCl + AuCl_3$	Gefunden
Au: 41,47 pCt.	41,20 pCt.

Pikrat.



$$C_6H_5 - CH(CH_3) - CH_2 - NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Versetzt man eine heisse alkoholische Lösung des Amins mit einer gleichfalls heissen, konzentrirten Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten schöne grünlich-gelbe Säulen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 182° zeigten.

Analyse:

0.2327 g Subst. gaben 0,4199 g CO_2 und 0.0938 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_7$		Gefunden
C: 180 =	49,45 pCt	49,21 pCt.
H: 16 =	4,39 „	4,48 „
N: 56 =	15,38 „	—
O: 112 =	30,78 „	—
364 =	100,00 pCt.	

Das schwefelsaure Salz zeigt ein dem Chlorhydrat ähnliches Verhalten.

Der Harnstoff konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Beim Uebergiessen der Base mit Phenylsenföl entsteht unter Erwärmung ein dickflüssiges Oel, welches ebenfalls nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

Versuche zur Darstellung des Alkohols.

20 g Amin wurden vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedickt. Die konzentrirte Lösung wurde nun mit frisch gefälltem Silbernitrit in geringem Ueberschuss versetzt und so lange bei etwa 50° digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit einem Tropfen chlorfreier Salpetersäure und Silbernitrat keine Reaktion auf Chlor mehr gab. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem

Satze von Chlorsilber und unverändertem Silbernitrit abgesogen, wobei sich im Filtrate eine geringe Menge eines schweren Oeles abschied, während ein anderer Theil augenscheinlich von dem Rückstand auf dem Filter mechanisch zurückgehalten wurde. Durch mehrfaches Nachspülen mit Aether gelang es, den Rückstand von dem anhaftenden Oele zu befreien. Das Filtrat wurde nun mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein rothbraunes Oel. Dasselbe wurde mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit bei 50 bis 60° digerirt und dann bis 100° erhitzt. Es machte sich hierbei nur eine ganz geringe Gasentwickelung bemerkbar: die Digestion wurde daher noch einige Tage unter Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure fortgesetzt. Nach dem Ausschütteln mit Aether. Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung wurde das hierbei zurückbleibende rothbraune Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Kolbeninhalts verharzte und es gingen nur etwa 3 g eines zwischen 180 und 240° siedenden dunkel gefärbten Oeles in die Vorlage über. Trotz mehrfach wiederholter Fraktionirung gelang es nicht, einen konstanten Siedepunkt zu erhalten: da aber die Hauptmenge zwischen 200 und 218° überging und das Thermometer bei 206 bis 208° eine wenn auch nur geringe Neigung zur Konstanz zeigte, so wurde das bei dieser Temperatur übergehende gelblich gefärbte Oel für sich aufgefangen, sofort in ein gewogenes Kugelröhrchen gefüllt und analysirt. Trotz sorgfältigster Arbeit aber gelang es nicht, übereinstimmende Analysen zu erhalten.

I. 0.2385 g Subst. gaben 0,6925 g CO_2 und 0,1962 g H_2O.

II. 0,2246 g „ „ 0,6371 „ CO_2 „ 0,1758 „ H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O$		Gefunden I	Gefunden II
C: 108 =	79,41 pCt.	79,19 pCt.	77,36 pCt.
H: 12 =	8,82 „	9,14 „	8,70 „
O: 16 =	11,77 „		
136 =	100,00 pCt.		

Obige Zahlen lassen keinen sicheren Schluss zu, wenngleich es wahrscheinlich sein dürfte, dass der gesuchte Alkohol vorlag. Das erhaltene Oel war von angenehmem, aromatischem Geruch und zeigte vollkommen neutrale Reaktion. Mit metallischem Natrium entwickelte es ein Gas, augenscheinlich Wasserstoff. Eine Probe desselben gab keine Reaktion auf Stickstoff.

Da hiermit das Material erschöpft war, so wurden abermals 20 g Amin hergestellt, und wie oben behandelt. Nach dem Absaugen von dem gebildeten Chlorsilber aber wurde ein kleiner Theil des in dem Reaktionsprodukt suspendirten Oeles herausgenommen und aus einem ganz kleinen Siedekölbchen fraktionirt. Dabei zersetzte es sich in Salpetrigsäureanhydrid und die freie Base, welche bei 210° überging. Der ganze Rest des Reaktionsprodukts, wässerige Lösung und Oel, wurden nun in einem Kolben fünf Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure auf 60 bis 70° erwärmt, dann mit Wasserdampf abdestillirt und das aus dem Destillate mit Aether extrahirte Oel fraktionirt. Ein besseres Resultat aber wurde nicht erzielt: die Ausbeute war noch schlechter und die Analysen differirten ebenso sehr.

III. 0,1897 g Subst. gaben 0,5488 g CO_2 und 0,1726 g H_2O.
IV. 0,2261 „ „ „ 0,6426 „ CO_2 „ 0,1707 „ H_2O.

Berechnet		Gefunden III	Gefunden IV
C:	79,41 pCt.	78,89 pCt.	77,07 pCt.
H:	8,82 „	10,11 „	8,39 „

Oxydation des Alkohols.

Ein Versuch, durch Oxydation des vorliegenden Körpers seine mutmassliche Konstitution zu erschliessen, wurde nach der Vorschrift von Rügheimer[28]) mit krystallisirter Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt, War der vorliegende Alkohol ein primärer, so musste Hydratropasäure entstehen nach dem Schema:

$$C_6H_5 - \overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{CH} - CH_2OH + 2O = C_6H_5 - \overset{\overset{CH_3}{\diagdown}}{CH} - COOH + H_2O,$$

war er ein tertiärer, so musste sich Benzoësäure bilden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} + 8O = C_6H_5COOH + 2CO_2 + 3H_2O.$$

Da nun bei der Operation leicht die Oxydation weiter gehen und die entstandene Hydratropasäure zerstört werden konnte, so wurde zu der Lösung des Alkohols in Eisessig etwas weniger als die nach der Gleichung: $3C_9H_{12}O + 4CrO_3 = 3C_9H_{12}O_2 + 2Cr_2O_3 + 3H_2O$ berechnete Menge Chromsäure in ganz kleinen Portionen unter sorgfältiger Kühlung mit Wasser eingetragen und erst ganz am Ende der Operation schwach erwärmt. Während der Reaktion wurde das Entweichen eines Gases beobachtet, welches jedoch nicht näher untersucht wurde. Das grüne Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine bräunliche Flüssigkeit, bestehend aus der gebildeten Säure, unverändertem Alkohol und Essigsäure. Mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, filtrirt

[28]) Liebig's Ann. 172, 123.

und mit Aether ausgeschüttelt, wurde dann die hierbei entstandene wässerige Lösung eingedickt und mit Salzsäure angesäuert. Sofort fielen weisse Blättchen aus, die als Benzoësäure identifizirt wurden. Da Hydratropasäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so hätte sich dieselbe als Oel abscheiden müssen: von einem solchen konnte aber keine Spur konstatirt werden. Aus 2 g unreinem Alkohol wurden auf diesem Wege 0,6 g Benzoësäure erhalten.

Hieraus ergiebt es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass bei der Zersetzung des β-Phenylpropylamins mit salpetriger Säure eine Umlagerung stattgefunden hat:

$$C_6H_5 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\diagdown}}{CH} - CH_2 - NH_2NO_2H = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2N + H_2O.$$

Es dürfte auch wohl wahrscheinlich sein, dass Remse sowie Immerwahr ebenfalls tertiäre Verbindungen in Händen gehabt haben.

Da es bei obigen Versuchen weniger darauf abgesehen war, einen neuen Alkohol darzustellen, als die Linnemann'sche Reaktion in ihrer Anwendung auf die aromatische Reihe zu studiren, so wurde der umständlichen Darstellung wegen auf die Gewinnung grösserer Mengen des Alkohols vorläufig verzichtet.

II.

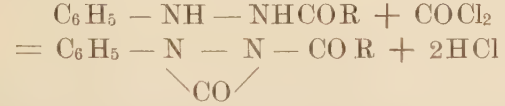
Beiträge

zur

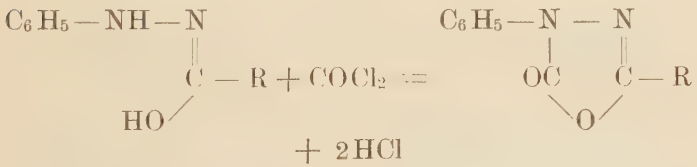
Kenntnis der Biazolone.

Theoretischer Teil.

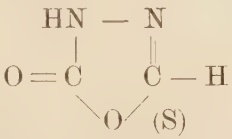
Vor einigen Jahren sind Freund und Goldsmith[29]) durch Behandlung von Säure- und Harnstoffderivaten des Phenylhydrazins zu einer Reihe wohlcharakterisirter Verbindungen gelangt, deren Entstehung zuerst in folgender Weise gedeutet wurde:



Spätere Versuche, welche Freund in Gemeinschaft mit F. Kuh[30]) ausgeführt hat, haben gezeigt, dass die Derivate des Phenylhydrazins bei der Behandlung mit Phosgen nicht in der ihnen gewöhnlich zuerteilten, sondern in ihrer tautomeren Form in Reaktion treten:



Für die Verbindung



[29]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2467.

[30]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2825 und 2832.

von welcher sich die so entstandenen Körper herleiten, wurde der Name „Oxy- (resp. Thio-) biazolon“ in Vorschlag gebracht. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass auch Thiophosgen in gleicher Weise wie Phosgen einwirkt, ist eine grössere Zahl von Arbeiten hierüber in den drei Tolylreihen und der α- und β-Naphtylreihe ausgeführt worden.[31]) Diese, sowie auch die Untersuchungen von Marckwald,[32]) haben immer deutlicher gezeigt, dass den in Frage stehenden Körpern in der That eine Konstitution zukommt, wie sie Freund und Kuh für dieselben angenommen haben.

Auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. M. Freund habe ich nun versucht, einige Lücken, welche die oben angeführten Arbeiten gelassen haben, auszufüllen.

Da es sich in neuerer Zeit gezeigt hat, dass auch andere Chloride, wie Thionylchlorid und Phtalylchlorid, in ähnlicher Weise wie Phosgen und Thiophosgen reagiren,[33]) so war es interessant, zu untersuchen, ob auch Isocyanphenylchlorid ($C_6H_5 - N = CCl_2$), welches man als ein Phosgen auffassen kann, in welchem für das Sauerstoffatom die Phenylimidogruppe eingetreten ist, in gleicher Weise reagiren würde. Ich möchte hier vorausschicken, dass sich diese Vermutung vollauf bestätigt hat.

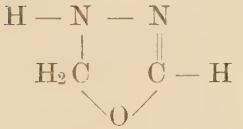
Was die Nomenclatur der hierbei resultirenden Verbindungen anbetrifft, so möchte ich bemerken, dass man dieselben in Anlehnung an die Nomenclatur von Freund und Kuh als Phenylimidooxy- (resp. thio-) biazoline bezeichnen könnte. Die nahe Verwandt-

[31]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2656, 23, 2825 bis 2845 und 24. 4171.

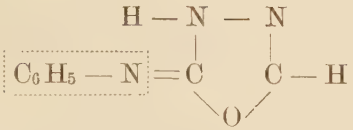
[32]) Ber. d d. chem. Ges. 25, 3109.

[33]) Privatmitteilung des Herrn S. Wischewiansky.

schaft mit den Biazolinen erhellt wohl aus folgenden Formeln:

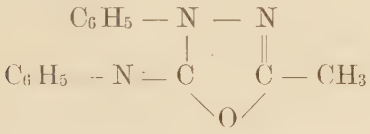


Oxybiazolin.



Phenylimidooxybiazolin.

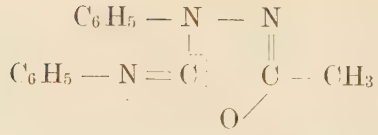
Einem Körper von der Konstitution:



würde danach der Name „Phenylmethylphenylimidooxybiazolin“ zukommen.

Da die Phenylimidogruppe aber öfters auch als „Anil“ bezeichnet wird, so könnte man wohl mit gleicher Berechtigung für die soeben erwähnte Verbindung den Namen: „Phenylmethylaniloxybiazolin“ in Anwendung bringen.

Um aber nicht zur Vergrösserung der herrschenden Verwirrung durch Anwendung von Namen beizutragen, aus denen die Struktur nicht ohne weiteres zu ersehen ist, halte ich es für das Richtigste, bis zur Einführung einer allgemein giltigen und allgemein anwendbaren Nomenclatur diese neuen Verbindungen nach ihren Komponenten zu bezeichnen. Da die Hydrazinderivate bei der Behandlung mit Isocyanphenylchlorid in ihrer tautomeren Form in Reaktion treten, so werde ich dies durch Vorsetzen des Buchstaben ψ (= Pseudo) andeuten. Der oben angeführte Körper z. B. würde hiernach den Namen



„Isocyanphenyl-ψ-Acetylphenylhydrazin“

erhalten.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des o-Tolylhydrazins.

15 g o-Tolylhydrazinchlorhydrat, von der Firma C. A. F. Kahlbaum in genügender Reinheit geliefert, wurden in 25 g Wasser heiss gelöst, 4 g festes Aetznatron hinzugegeben und dann sofort unter stetem Umrühren bis zur Zimmertemperatur gekühlt. Hierbei schied sich die freie Base in kleinen weissen Krystallen ab; dieselben wurden abgesogen, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt und auf Thon getrocknet zeigten sie den von E. Fischer beobachteten Schmelzpunkt 56°. Die Base färbt sich an der Luft schnell rotbraun und muss daher gleich weiter verarbeitet werden.

Monobenzoyl-o-Tolylhydrazin.

$C_7H_7 - NH - NH - CO - C_6H_5$.

Der Körper ist im vorigen Jahre von Gattermann, Johnson und Hölzle[34]) dargestellt worden. Da ich denselben aber bereits vier Monate vor der Veröffentlichung durch jene Forscher in Händen hatte, so sei es mir gestattet, meine Beobachtungen zur Ergänzung hier anzuführen.

[34]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1079.

Die freie Base wurde in der zehnfachen Menge Aether gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Sofort fiel ein weisser Körper aus. Die Mutterlauge wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. In Lösung ging das etwa nicht in Reaktion getretene Benzoylchlorid als Benzoësäure und das entstandene Chlorhydrat des o-Tolylhydrazins. Im Rückstand blieb der Benzoylkörper.

$$2\,C_7H_7NHNH_2 + C_6H_5COCl = C_7H_7NHNHCOC_6H_5 + C_7H_7NHNH_2\,.\,HCl.$$

Das Hydrazid wurde aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und bildet lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 181°. Oben genannte Forscher haben den Schmelzpunkt 180° beobachtet.

Analysen:

I. 0,1735 g Subst. gaben 0,4713 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

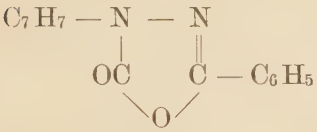
II. 0,2219 „ „ „ 25,8 ccm N. b = 741, t = 24°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$			Gefunden I.	II.	
C:	168 =	74,34 pCt.	74,08	—	pCt.
H:	14 =	6,19 „	6,41	—	„
N:	28 =	12,39 „	—	12,74	„
O:	16 =	7,08 „	—	—	„
	226 =	100,00 pCt.			

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

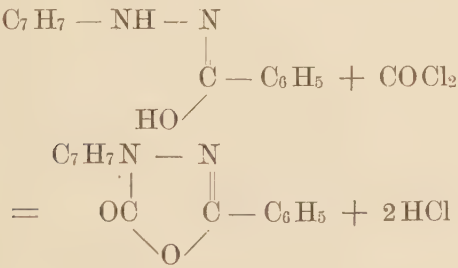
Behandlung mit Phosgen.

o-Tolylphenyloxybiazolon.



Der Ausgangskörper wurde in heissem Toluol gelöst und mit einem geringen Ueberschuss einer 20 prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Sofort machte sich eine lebhafte Reaktion durch Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bemerkbar. Beim Verdunsten der bräunlichen Lösung hinterblieb ein gelblicher Körper neben wenig Harz, welcher durch Kochen mit Tierkohle in Eisessiglösung, Filtriren und Ausfällen mit Wasser, sowie durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Es resultirten mikroskopisch kleine weisse Nadeln, welche aus vielem heissem Ligroin als schwach gelblich gefärbte, konzentrisch gruppirte, derbe, keilförmige Krystalle herauskamen. Im Vacuum getrocknet, zeigten sie den Schmelzpunkt 120°.

Der Körper entsteht nach der Gleichung:



Analysen:

I. 0,2056 g Subst. gaben 0,5361 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.

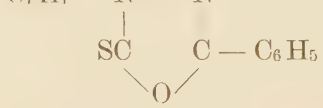
II. 0,2043 „ „ „ 21,5 ccm N, b = 741 mm, t = 24°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$			Gefunden I	Gefunden II
C:	180 =	71,43 pCt.	71,11	— pCt.
H:	12 =	4,76 „	4,94	— „
N:	28 =	11,11 „	—	11,53 „
O:	32 =	12,70 „	—	— „
	252 =	100,00 pCt.		

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und Alkohol, wenig in heissem Ligroin, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser.

Behandlung mit Thiophosgen.

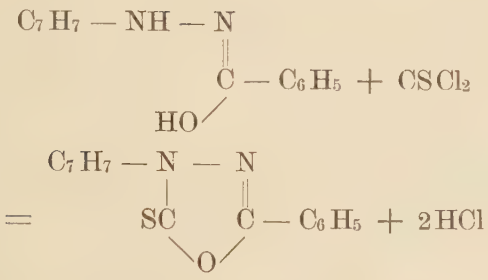
o-Tolylphenyl-ψ-thiobiazolon.



Fein gepulvertes, reines Benzoyl-*o*-Tolylhydrazin wurde mit der berechneten Menge einer 20prozentigen Benzollösung von Thiophosgen übergossen und erwärmt. Bei 60° trat unter starkem Aufschäumen Reaktion ein und es entstand eine klare dunkel gefärbte Lösung. In einer Schale der langsamen Verdunstung überlassen, hinterblieb aus dem Reaktionsprodukt eine grauschwarze, stark verharzte Masse. Beim Erwärmen derselben mit 80 bis 90prozentiger Essigsäure auf 90 bis 95° ging der neue Körper in Lösung, während fast das ganze Harz sich absetzte. Von letzterem heiss abfiltrirt hinterliess die Lösung beim Verdunsten kleine weisse Nadeln. Aus sehr vielem heissem Ligroin umkrystallisirt, erschienen dieselben als warzenförmig angeordnete derbe

kurze Prismen von schwach gelblicher Farbe. Schmelzpunkt 96°.

Gleichung:



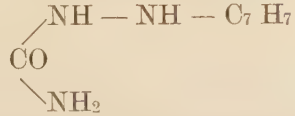
Analysen:

I. 0,2369 g Subst. gaben 0,5822 g CO_2 und 0,1013 g H_2O.
II. 0,1985 „ „ „ 19,1 ccm N, b = 754 mm, t = 22°.
III. 0,2257 „ „ „ 0,1924 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2SO$			Gefunden I	II	III
C: 180	= 67,16	pCt.	67,03	—	— pCt.
H: 12	= 4,48	„	4,75	—	— „
N: 28	= 10,45	„	—	10,80	— „
S: 32	= 11,94	„	—	—	11,71 „
O: 16	= 5,97	„	—	—	— „
268	= 100,00	pCt.			

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, weniger in Aether und heissem Ligroin, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, schwärzt sich letztere.

o-Tolylsemicarbazid.



Molekulare Mengen *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat wurden in konzentr. wässeriger Lösung bei

einer Temperatur von 50 bis 60° zusammen gegossen. Es schieden sich sofort unter starker Erwärmung weisse fast chemisch reine Blättchen ab. Nach dem vollständigen Erkalten wurde filtrirt und mit wenig kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der zurückbleibende Körper war nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol chemisch rein und hatte die Gestalt schneeweisser Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Gleichungen:

I. $C_7H_7NHNH_2HCl + KCNO = C_7H_7NHNH_2HCNO + KCl.$

II. $C_7H_7NHNH_2HCNO = CO(NH-NH-C_7H_7)(NH_2)$

Es hat sich also das cyansaure Salz zum Harnstoff umgelagert. Schmelzpunkt 160°.

Der Körper wurde durch den Schmelzpunkt, seine Eigenschaften und durch die Analyse mit der von Pinner[35]) durch Erhitzen von *o*-Tolylhydrazin oder dessen Chlorhydrat mit Harnstoff dargestellten Verbindung identifizirt.

Analyse:

0,2243 g Subst. gaben 0,4776 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

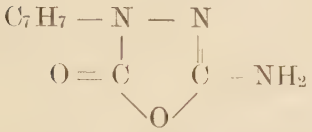
Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$.			Gefunden
C:	96 =	58,18 pCt.	58,07 pCt.
H:	11 =	6,67 „	6,89 „
N:	42 =	25,45 „	— „
O:	16 =	9,70 „	— „
	165 =	100,00 pCt.	

Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

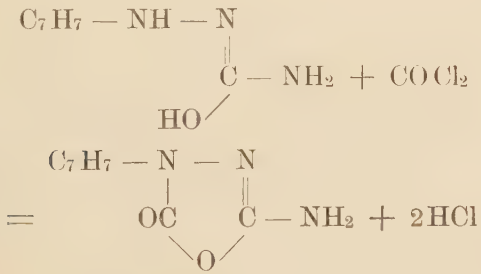
[35]) Ber. d. d. chem. Ges. 21,1221.

Behandlung mit Phosgen.

o-Tolylamidooxybiazolon.



Der oben beschriebene Körper wurde fein zerrieben und dann mit einem geringen Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung übergossen und zum Sieden erhitzt. Es schied sich unter Chlorwasserstoff-Entwickelung ein schmutzig graues Oel ab, welches beim Erkalten erstarrte. Nach dem Verdunsten des Reaktionsproduktes wurde der harzige Rückstand in heissem, verdünntem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und heiss filtrirt. Der beim Erkalten des Filtrates ausgeschiedene Körper krystallisirte aus einer heissen Mischung von Chloroform und Ligroin in langen, weissen, filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, welche sich beim Erwärmen an der Luft rötlich färben, weshalb sie im Vacuum getrocknet wurden. Gleichung:



Analysen:

I. 0,2137 g Subst. gaben 0,4414 g CO_2 und 0,0928 g H_2O.

II. 0,2294 „ „ „ 45,5 ccm N b, = 761 mm, t = 25°.

Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$			Gefunden	
			I	II
C: 108	= 56,54 pCt.		56,33 pCt.	— pCt.
H: 9	= 4,71 „		4,83 „	— „
N: 42	= 21,99 „		— „	22,26 „
O: 32	= 16,76 „		— „	— „
191	= 100,00 pCt.			

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Cloroform und Eisessig, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

o-Tolylsulfosemicarbazid.

$C_7H_7 - NH - NH - CS - NH_2$.

Molekulare Mengen *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat und Rhodanammonium wurden in etwa der zwei- bis dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach einer halben Stunde schon hatte sich eine relativ grosse Menge Chlorammon abgeschieden, die Operation wurde aber noch zwei Stunden lang fortgeführt. Das bis nahe zur Trocknis eingedampfte Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser übergossen. Alsbald schied sich das Sulfosemicarbazid in Form blättriger, rötlich gefärbter Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform oder verdünntem Eisessig glänzend gelblich weiss erschienen, sich an der Luft aber bald rötlich färbten. Schmelzpunkt 156°. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichungen:

I. $C_7H_7 - NH - NH_2HCl + NH_4CNS$
$= C_7H_7NHNH_2HCNS + KCl.$

II. $C_7H_7 - NH - NH_2HCNS$
$= C_7H_7 - NH - NH - CS - NH_2.$

Auch hier findet also eine Umlagerung des sulfocyansauren Salzes in den Harnstoff statt.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, nicht in Ligroin.

Analysen.

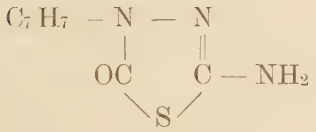
I. 0,1872 g Substanz gaben 0,3626 g CO_2 und 0,1030 g H_2O

II. 0,2004 g Substanz gaben 42,5 ccm N, b = 746 mm, t = 21°.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3S$			Gefunden I.	Gefunden II.
C:	96 =	53,04 pCt.	52,78	— pCt.
H:	11 =	6,08 „	6,11	— „
N:	42 =	23,20 „	—	23,63 „
S:	32 =	17,68 „	—	— „
	181 =	100,00 pCt.		

Behandlung mit Phosgen.

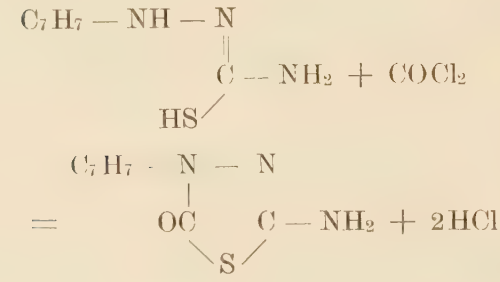
o-Tolylamidothiobiazolon.



Der Ausgangskörper wurde mit einem geringen Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung übergossen. Beim Erwärmen des Gemisches schied sich unter starkem Aufschäumen von Chlorwasserstoffgas ein gelblichgrauer amorpher Körper ab. Nach dem vollständigen Verdunsten der Lösung wurde der Rückstand mit Essigsäure behandelt: hierbei ging ein Theil in Lösung, die weitaus grössere Menge aber hinterblieb in Gestalt schneeweisser langer Nadeln vom Schmelzpunkt 278 bis 279°.

Aus der Lösung schied sich beim Erkalten derselbe Körper in weniger reinem Zustande ab. Da durch Umkrystallisiren aus vielem heissem Eisessig kein höherer Schmelzpunkt erzielt werden konnte, so wurde der Körper analysirt.

Gleichung:



Analysen:

I. 0,2419 g Subst. gaben 0,4593 g CO_2 und 0,1021 g H_2O.

II. 0,2374 g „ „ 44,5 ccm N, b = 748 mm, t = 25°.

III. 0,1985 g „ „ 0,2213 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_9N_3SO$			Gefunden I.	II.	III.	
C:	108 =	52,17 pCt.	51,78	—	—	pCt.
H:	9 =	4,35 „	4,69	—	—	„
N:	42 =	20,29 „	—	20,66	—	„
S:	32 =	15,46 „	—	—	15,31	„
O:	16 =	7,73 „	—	—	—	„
	207 =	100,00 pCt.				

Der Körper ist schwer löslich in Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

B. Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins.

Darstellung des Isocyanphenylchlorids.

$$C_6H_5 - N = CCl_2.$$

Das Isocyanphenylchlorid haben zuerst Sell und Zierold[36]) durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsenföl in Chloroformlösung und Destilliren im Wasserstoffstrome als schwach gelb gefärbtes Oel vom Siedepunkt 211 bis 212° nach folgender Reaktion erhalten:

$$C_6H_5 - N = CS + 4Cl = C_6H_5 - N = CCl_2 + SCl_2.$$

Dabei haben dieselben die Bildung eines Körpers von der Formel $C_6H_4ClNCCl_2$ beobachtet. Nef[37]) hat bei Wiederholung dieser Versuche konstatirt, dass letztere Verbindung sich erst bei der Destillation durch Einwirkung des Chlorschwefels auf das Isocyanphenylchlorid gebildet haben könne.

Als ich nach den Angaben von Sell und Zierold das Isocyanphenylchlorid darzustellen versuchte und zu diesem Zwecke einen langsamen Chlorstrom sieben Stunden lang in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform einleitete, misslang die Operation, indem sich immer grösser werdende Mengen eines festen Körpers abschieden, der nicht näher untersucht wurde. Einige weitere Versuche zeigten, dass es das Beste ist, folgendermaassen zu arbeiten:

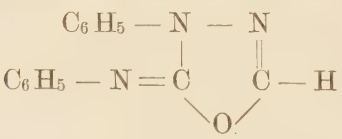
In 50 g Phenylsenföl, gelöst im gleichen Volumen Chloroform, welche sich in einem Fraktionirkolben befanden, wurde unter Kühlung mit Wasser so lange ein trockener Chlorstrom geleitet, bis der zumal bei langsamem Einleiten anfangs entstehende gelbe Körper sich

[36]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1228.
[37]) Liebig's Annalen 270, 282.

vollkommen wieder gelöst hatte. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun und die über derselben stehende Luftschicht gelb von nicht absorbirtem Chlor. Dieser Punkt ist bei mässig schnellem Chlorstrom nach $1^3/_4$ bis 2 Stunden erreicht. Das Chloroform und der gebildete Chlorschwefel wurden nun alsbald aus dem Wasserbade abdestillirt und dann sofort die restirende Flüssigkeit über freier Flamme fraktionirt. Nach zweimaliger fraktionirter Destillation wurde in einer Ausbeute von 82 pCt. der Theorie ein wasserhelles Oel erhalten, welches, wie auch Nef gefunden, bei 205° konstant und ruhig siedete und bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung überging.

Die von S. und Z. vorgeschriebene Destillation im Wasserstoffstrome scheint demnach unnötig zu sein; das Auftreten des von jenen Forschern beobachteten im Kern substituirten Chlorkörpers habe ich nicht konstatiren können.

Isocyanphenyl-*p*-Formylphenylhydrazin.

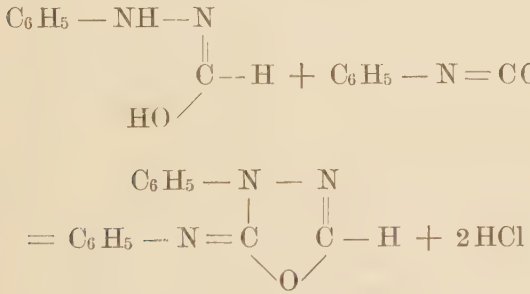


Der Ausgangskörper wurde nach den Angaben von Just[38]) hergestellt und zeigte den Schmelzpunkt 145°.

Uebergiesst man das möglichst reine, aufs sorgfältigste getrocknete Hydrazid mit etwa der zwölf- bis fünfzehnfachen Menge Chloroform und giebt nach gutem Umschütteln die berechnete Menge Isocyanphenylchlorid hinzu, so macht sich sofort eine violette Färbung bemerkbar. Erhitzt man die Mischung nun bis zum Sieden,

[38]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1201.

so tritt beim Siedepunkte plötzlich eine starke Entwickelung von Chlorwasserstoffgas auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkler und es scheidet sich ein schneeweisser Körper ab, in welchem das Chlorhydrat der gesuchten Verbindung vorliegt. Zur Beendigung der Reaktion wurde der entstandene dicke Brei mehrere Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abgesogen und der Rückstand auf porösem Thon getrocknet. Versetzt man diese augenscheinlich amorphe, theilweise violett gefärbte Masse dann mit einer wässerigen Sodalösung, so scheidet sich unter Kohlensäureentwickelung ein gelblicher Körper ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt lange, glänzende, konzentrisch gruppirte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 99° ergab. Dieselben wurden auf Thon, im Vacuum über Schwefelsäure und 5 Stunden bei 65° getrocknet. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Analysen:

I. 0,1840 g Subst. gaben 0,4736 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

II. 0,2247 „ „ „ 0,5823 „ „ „ 0,0984 „ „

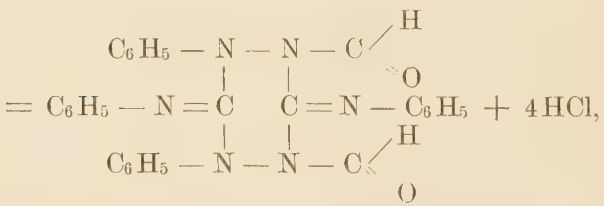
III. 0,2149 „ „ „ 33,0 ccm N, b = 762 mm, t = 14°.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$		Gefunden I.	II.	III.	
C: 168 =	70,88 pCt.	70,2	70,68	—	pCt.
H: 11 =	4,64 „	4,82	4,86	—	„
N: 42 =	17,72 „	—	—	17,91	„
O: 16 =	6,76 „	—	—	—	„
237 =	100,00 pCt.				

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, nicht löslich in Wasser. Mit Wasser oder Sodalösung gekocht schmilzt er, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Da die Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen erschien, dass bei der Einwirkung je 2 Moleküle des Chlorids mit 2 Molekülen des Hydrazids in Reaktion getreten seien, etwa der Gleichung entsprechend:

$$2\,C_7H_8N_2O + 2\,C_7H_5NCl_2$$



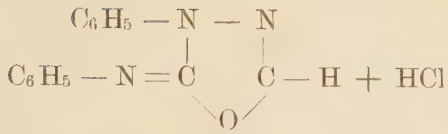
so wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult vorgenommen:

0,2342 g Substanz ergaben, in 15,5 g Phenol gelöst, eine Depression von 0,49°. Für Phenol ist K = 74.

Berechnet	Gefunden
M = 237	M = 229

Es können also nur je 1 Molekül mit einander reagirt haben.

Chlorhydrat.

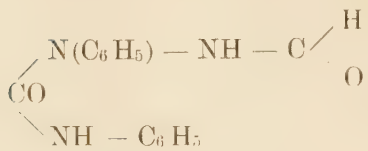


Löst man obige Base in wenig warmer, starker Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten schneeweisse, verfilzte Nädelchen aus. Bei dem Versuch, vorliegendes Chlorhydrat aus heissem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte es sich unter Abscheidung der Base. Da es auch in alkoholischer Lösung unbeständig zu sein scheint, so wurde zu einer konzentrirten Lösung der reinen Base in absolutem Alkohol alkoholische Salzsäure hinzugegeben. Sofort schied sich der gesuchte Körper in chemisch reinem Zustande ab in Gestalt oben erwähnter Nädelchen, welche nach dem Trocknen auf Thon und im Vacuum bei 185 bis 186° unter Zersetzung zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in starker Salzsäure, unlöslich in Aether.

Zur Analyse wurde die gewogene Substanz mit verdünnter Kalilauge in geringem Ueberschuss einige Minuten im Wasserbade erwärmt, die abgeschiedene Base abfiltrirt und quantitativ ausgewaschen: das Filtrat wurde dann mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silberlösung titrirt. Als Indikator diente chromsaures Kali. Gebraucht wurden für 0,1558 g Substanz 5,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$. HCl	Gefunden
Cl: 12,98 pCt.	12,99 pCt.

Formylamidodiphenylharnstoff.



Bei einem Versuch zur Darstellung des Isocyanphenyl-ψ-Formylphenylhydrazins wurde irrtümlicherweise feuchtes Ausgangsmaterial verwendet, welches aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt worden war. Dabei fiel mir auf, dass die Reaktion nicht in der früher beobachteten Weise verlief. Erst beim längeren Kochen der Chloroformlösung trat langsam nach und nach Salzsäuregas auf und statt des sonst beobachteten dicken Breies resultirte eine braune Lösung neben relativ geringen Mengen eines abgeschiedenen Körpers, der sich indessen bei längerem Kochen mehr und mehr löste. Nach etwa achtstündigem Digeriren im heissen Wasserbade hörte die Entwickelung von Salzsäuregas auf: das Reaktionsprodukt wurde in eine Schale gegossen und zur Trocknis eingedampft. Der gelbbraune Rückstand verwandelte sich beim Uebergiessen mit Sodalösung unter Entweichen von Kohlensäure in einen gelb gefärbten, krystallinischen Körper, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 164° zeigte. Aus verdünnteren Lösungen, zumal aus wässrigem Alkohol krystallisiren weisse Nadeln, aus konzentrirter Lösung und absolutem Alkohol weisse Blättchen.

Analysen:

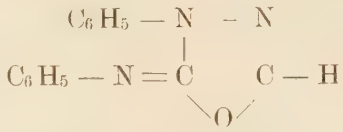
I. 0.2094 g Subst. gaben 0.5037 g CO_2 und 0.0993 g H_2O.

II. 0,2118 „ „ „ 30,3 ccm N, b = 767 mm, t = 14°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$		Gefunden I.	II.	
C:	168 =	65,88 pCt.	65,60	—	pCt.
H:	13 =	5,10 „	5,27	—	„
N:	42 =	16,47 „		16,80	„
O:	32 =	12,55 „	—	—	„
	255 =	100,00 pCt.			

Aus den Analysen geht hervor, dass der entstandene Körper ein um H_2O grösseres Molekül hat als die oben beschriebene Base. Um nun über die Konstitution dieser Verbindung einen Aufschluss zu erhalten, wurde es versucht, das Isocyanphenyl-*o*-Formylphenylhydrazin in diesen höher schmelzenden Körper überzuführen. Dasselbe wurde mit verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr 2 Stunden lang auf 130° erhitzt, lieferte aber nur salzsaures Phenylhydrazin. Ein besseres Resultat wurde durch 3 Stunden langes, heftiges Kochen mit starker Salzsäure unter Rückfluss erzielt. Zweckmässiger aber dürfte es sein, die konzentrirte alkoholische Lösung der Base mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure zu versetzen und die Lösung im Wasserbade stark zu konzentriren. Aus einer auf diese Weise erhaltenen, bräunlich gefärbten Lösung wurden mit Soda gelbe Blättchen frei, welche, auf Thon gestrichen, einen schwach basischen Geruch hatten, aus Alkohol umkrystallisirt in Form von schneeweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 164° erschienen. Dieser Körper ist also mit der oben beschriebenen Verbindung identisch. Er hat schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Aether und Wasser. Mit verdünnter alkoholischer Kalilauge heftig gekocht und bis zur Krystallisation in der Siedehitze eingedampft, erleidet er keine Veränderung.

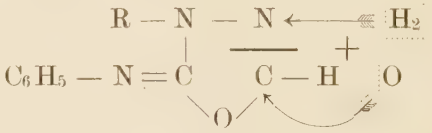
Ertheilt man dem Isocyanphenyl-ψ-Formylphenylhydrazin die Formel:



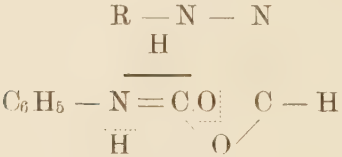
so ersieht man, dass bei Aufnahme von einem Molekül H_2O eine Aufspaltung des fünfgliedrigen Ringes erfolgen muss.

Dieselbe kann, da eine Trennung der beiden Stickstoffatome bei dieser Reaktion ausgeschlossen ist, nur nach drei Richtungen verlaufen:

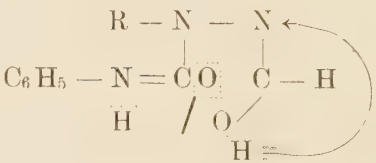
I.



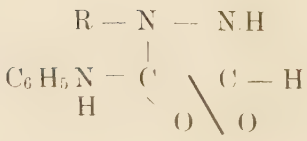
II.



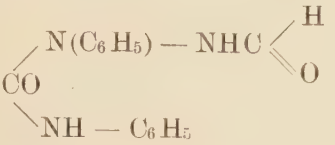
III.



oder

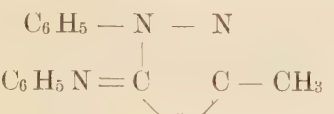


Verbindungen von der Formel I und II müssten derartig leicht zersetzlich sein, dass bei der beobachteten Beständigkeit der Körpers Formel III allein in Betracht kommt, also der Körper die Konstitution:



haben dürfte.

Isocyanphenyl-*p*-Acetylphenylhydrazin.

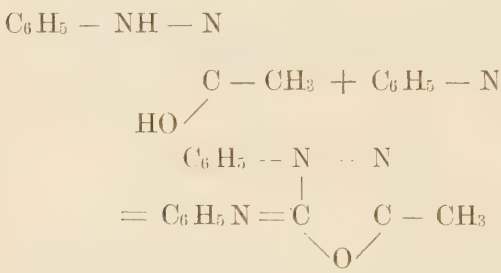


Der Ausgangskörper wurde nach den Angaben von E. Fischer[39]) dargestellt: der Schmelzpunkt lag bei 128°. Bei der Einwirkung von Isocyanphenylchlorid muss, ebenso wie beim Formylphenylhydrazin, der Zutritt von Wasser sorgfältig verhütet werden.

Das fein zerriebene, reine Acetylphenylhydrazin wurde mit der zwölffachen Menge Chloroform übergossen und nach Zusatz der molekularen Menge Isocyanphenylchlorid zum Sieden erhitzt. Auch hier trat erst nach kurzem Kochen Reaktion ein, zugleich entstand eine dunkelbraune Lösung. Nach längerem Digeriren bei 50° wurde das Reaktionsprodukt in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trocknis verdampft. Es hinterblieb eine harzige, graubraune Schmiere, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und starker Salzsäure, woraus sie jedoch unverändert wieder herauskam. Die-

[39]) Liebig's Ann. 190, 129.

selbe stellt das Chlorhydrat der gesuchten Verbindung dar; beim Stehen mit Wasser, oder besser beim Uebergiessen mit Sodalösung, liefert sie glatt die Base in Gestalt eines gelbbraun gefärbten Körpers. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base sternförmig gruppirte, weisse Nadeln, die aus verdünnten Lösungen in 2 bis 3 cm langen Prismen, aus konzentrirten dagegen in Form kleiner weisser Warzen herauskommen. Vier Stunden im Vacuum getrocknet, zeigte der Körper den Schmelzpunkt 75°. Er entsteht nach dem Schema:



Analysen:

I. 0.2007 g Subst. gaben 0,5241 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

II. 0,1963 „ „ „ 28.6 ccm N, b = 759 mm, t = 12°.

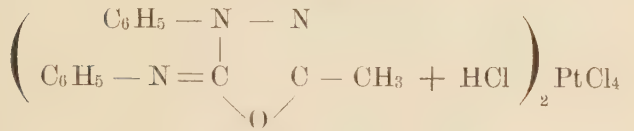
Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O$			Gefunden I.	II.	
C:	180 =	71,71 pCt.	71,22	—	pCt.
H:	13 =	5,18 „	5,29	—	„
N:	42 =	16,73 „	—	17,04	„
O:	16 =	6,38 „	—	—	„
	251 =	100,00 pCt.			

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin, nicht löslich in Wasser.

Mit Wasser oder mit Sodalösung gekocht, schmilzt der Körper zu einem Oel, das beim Erkalten wieder

erstarrt, ohne sich zu zersetzen. In starker Salzsäure löst er sich leicht auf und es bleibt beim Verdunsten das entstandene Chlorhydrat als ein gelbliches Oel, das unter Wasser schon in der Kälte sich allmählich zersetzt und die Base abscheidet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine rötliche Lösung, die freies Phenylhydrazin enthält. Einige Zeit mit starker Salzsäure gekocht, zerlegt sich der Körper unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin.

Platindoppelsalz.



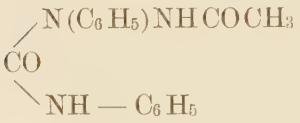
Versetzt man die konzentrirte Lösung der Base in starker Salzsäure mit Platinchlorid, so fällt sofort ein gelber Niederschlag eines Doppelsalzes. Mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gekocht, bildet es ein braunes Oel. In absolutem Alkohol ist das reine Salz nur sehr wenig löslich, löst sich aber sofort und vollständig, wenn man der heissen alkoholischen Suspension einen Tropfen konzentrirter Salzsäure zusetzt. Aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, entstehen goldgelbe, glänzende, quastenförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. Zur Analyse wurde das Salz auf porösem Thon und zwei Stunden im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,2177 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0457 g Pt.

Berechnet für $(C_{15}H_{13}N_3O \,.\, HCl)_2\,PtCl_4$	Gefunden
Pt: 21,38 pCt.	20,99 pCt.

Acetylamidodiphenylharnstoff.



Lässt man Isocyanphenylchlorid auf feuchtes Acetylphenylhydrazin einwirken, so entsteht auch hier wie bei dem Formylhydrazid nicht der oben beschriebene, sondern ein um H_2O reicherer Körper.

Beim Eindampfen des aus feuchtem Material hergestellten Reaktionsprodukts machte sich als erster Unterschied die eigenthümliche rotbraune Farbe des dabei zurückbleibenden Oels bemerkbar. Dasselbe wurde mit Sodalösung gut durchgerührt und nach dem Abgiessen der wässrigen Lösung bis zum anderen Tage stehen gelassen. Es fanden sich dann schöne weisse Nadeln vor. Nach abermals 12 Stunden war das Reaktionsprodukt zu einem dicken Brei von wasserhellen Krystallen erstarrt. Auf Thon getrocknet und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ergaben sich lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 181°.

Analysen:

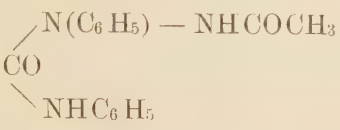
I. 0,2022 g Subst. gaben 0,4935 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

II. 0,2035 „ „ „ 27,0 ccm N. b 771 mm. t 12°.

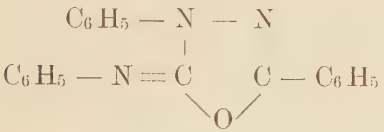
Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2$			Gefunden I.	Gefunden II.	
C: 180 =	66,91	pCt.	66,56	—	pCt.
H: 15 =	5,58	„	5,80	—	„
N: 42 =	15,61	„	—	15,97	„
O: 32 =	11,90	„	—	—	„
269 =	100,00	pCt.			

Der Körper hat ganz schwach basische Eigenschaften: er ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Aether.

Nach der Analogie der bei dem Formylamidodiphenylharnstoff besprochenen Möglichkeiten kommt obigem Körper die Konstitution zu:



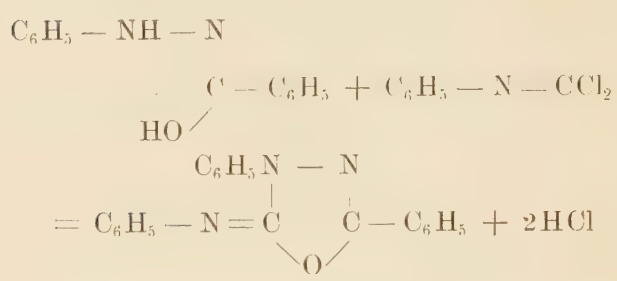
Isocyanphenyl-ψ-Benzoylphenylhydrazin.



6 g des nach den Angaben von E. Fischer[40]) dargestellten reinen Ausgangskörpers vom Schmelzpunkt 168° wurden in der zehnfachen Menge Toluol mit der berechneten Menge Isocyanphenylchlorid zwei Tage lang unter Rückfluss gekocht, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Die dunkelbraune Lösung wurde von einer geringen Menge Harz abfiltrirt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine graubraune krystallinische Masse zurück, aus welcher beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 106° resultirten. Im Kapillarrohr ganz langsam erwärmt, wird der Körper bei 102° weich und ist erst bei 106° geschmolzen. Sechsfache fraktionirte Krystallisation führte keine Aenderung des Schmelzpunktes herbei.

[40]) Liebig's Ann. 190, 125.

Der Körper bildet sich nach der Gleichung:



Analysen:

I. 0,2023 g Subst. gaben 0,5659 g CO_2 und 0.0896 g H_2O.
II. 0,1713 „ „ „ 19,0 ccm N, b = 770 mm, t = 12°.

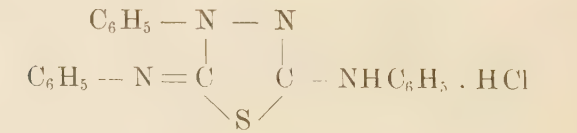
Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O$			Gefunden I		Gefunden II	
C: 240 =	76,68	pCt.	76,29	pCt.	—	pCt.
H: 15 =	4,79	„	4,92	„	—	„
N: 42 =	13,42	„	—	„	13,17	„
O: 16 =	5,11	„	—	„	—	„
313 =	100,00	pCt.				

Der Körper ist löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

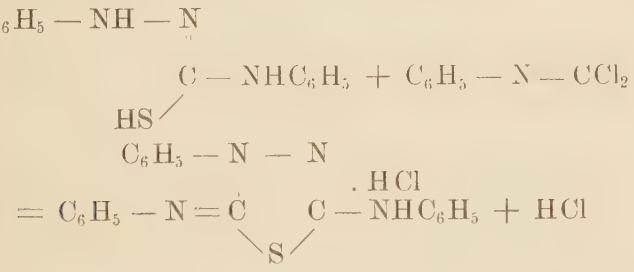
Beim heftigen Kochen mit Sodalösung schmilzt die Verbindung, ohne sich zu zersetzen.

Desgleichen wurde sie durch zehn Minuten langes heftiges Sieden mit starker Salzsäure nicht im Geringsten angegriffen. Sie ist in Salzsäure unlöslich.

Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfosemicarbazidchlorhydrat.



Der Ausgangskörper wurde nach den Angaben von E. Eischer[41]) dargestellt. Hierbei fand ich die von Marckwald[42]) beobachtete Bildung zweier Körper von verschiedenem Schmelzpunkt bestätigt: desgleichen gelang es mir nicht, für die Marckwald'sche β-Verbindung einen höheren Schmelzpunkt als 176° zu erzielen. 7 g des reinen Körpers vom Schmelzpunkt 176° wurden in dem fünffachen an Chloroform suspendirt und die molekulare Menge Isocyanphenylchlorid hinzugegeben. Nach wenig Sekunden trat unter starker Erwärmung und Aufschäumen von Salzsäuregas Reaktion ein, sodass die Mischung gekühlt werden musste. Als nach etwa 5 Minuten die Reaktion beendigt war, wurde die entstandene gelbbraune Lösung in einer Schale zur Trocknis verdampft. Es hinterblieb eine rotbraune krystallinische Masse, die in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurden 5 g eines chemisch reinen Körpers gewonnen, dessen Bildung nach der Gleichung erfolgt:



Dieses Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, wasserhellen, rhombischen Tafeln, die in grösserer Menge schwach gelbgrün gefärbt erscheinen. Getrocknet wurde es bei 100°.

[41]) Liebig's Ann. 190, 122.

[42]) Ber. d. d chem. Ges. 25, 3098.

Analyse:

0,2398 g Subst. ergaben 0,092 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4S + HCl$	Gefunden
Cl: 9,35 pCt.	9,18 pCt.

Löslich ist der Körper in Chloroform, weniger in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser und Salzsäure, unlöslich in Aether.

Im Kapillarrohr erhitzt, entwickelt das Salz bei 140° ein Gas, das als Chlorwasserstoff erkannt wurde, und verwandelt sich in eine gelbe amorphe Masse, die dann bei 215° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt. Es wurden daher 1.5 g im Schwefelsäurebade erwärmt; da aber die Substanz bis 200° keinerlei einheitliche Gestalt annahm, so wurde die Temperatur bis 215° gebracht, wo dann ebenso wie im Kapillarrohr eine braune Schmelze entstand. Beim Erkalten erstarrte dieselbe zu einer fast schwarzen, harten, krystallinischen Masse, aus der jedoch ausser einer Menge Harz nur relativ grosse Mengen des unveränderten Chlorhydrates eliminirt werden konnten. Es wurde daher auf eine weitere Aufklärung dieses Vorganges, als ausser dem Rahmen dieser Arbeit liegend, Verzicht geleistet.

Das freie Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfosemicarbazid.

Uebergiesst man das Chlorhydrat mit wässeriger Kalilauge oder Sodalösung, so wandelt sich dasselbe quantitativ in die freie Base um, aus den schwach gelbgrünen rhombischen Tafeln werden schneeweisse Nadeln, ohne dass eine Lösung und Wiederausfällung mit blossem Auge erkennbar wäre. Die Suspension wurde filtrirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten schöne, glänzend weisse

Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.

Analysen:

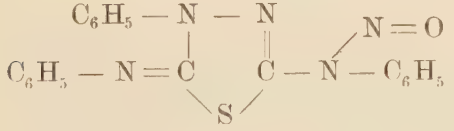
I. 0,2015 g Subst. gaben 0,5178 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.
II. 0,2017 „ „ „ 29,0 ccm N, b = 757 mm, t = 12°.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4S$			Gefunden I		II	
C: 240	=	69,77 pCt.	70,08	pCt.	—	pCt.
H: 16	=	4,65 „	4,84	„	—	„
N: 56	=	16,28 „	—	„	16,83	„
S: 32	=	9,30 „	—	„	—	„
344	=	100,00 pCt.				

Die Base ist löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Kochen mit Sodalösung greift den Körper nicht an. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht er glatt in das Chlorhydrat über.

Nitrosoverbindung.



Löst man das Chlorhydrat in warmem, absolutem Alkohol und setzt allmählich eine konzentrirte, wässrige Lösung von Kaliumnitrit zu, so scheidet sich alsbald die Nitrosoverbindung in Gestalt mikroskopisch kleiner, goldgelber Nädelchen aus. Auf Thon getrocknet, zersetzt sie sich bei 110°. Lässt man sie in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so färbt sie sich alsbald braun. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform,

Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, weniger in Ligroin, nicht in Wasser. Aus keinem Lösungsmittel aber lässt sie sich umkrystallisiren, da sie sich schon beim Auflösen zu zersetzen scheint. Dabei nimmt die Lösung in Chloroform eine schmutzig grüne, die in Eisessig eine rotbraune Farbe an. Es wurde daher absolut reines Material zur Darstellung benutzt und das Produkt mit kaltem Wasser gewaschen und auf Thon und im Vacuum getrocknet.

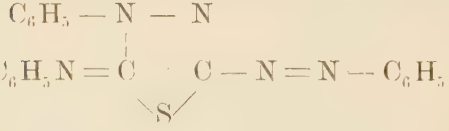
Analyse:

0,2206 g Substanz gaben 34,6 ccm N, b = 762, t = 16°.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_5SO$	Gefunden
N 18,78 pCt.	N = 18,17 pCt.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaktion.

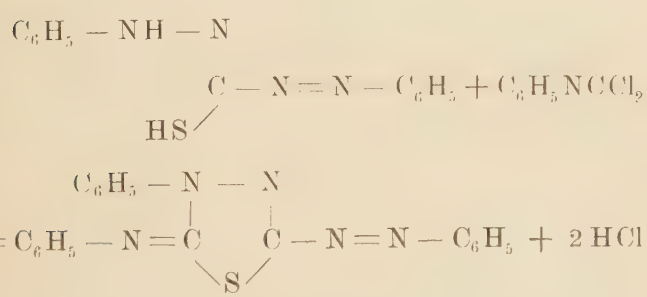
Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfocarbazon.



Das Carbazon wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und Besthorn[43]) hergestellt, und zwar wurden bei Verarbeitung von 50 g Phenylhydrazin 9 g Farbstoff erhalten. Löst man denselben in der acht- bis zehnfachen Menge Chloroform und giebt Isocyanphenylchlorid hinzu, so bemerkt man neben einer ziemlich starken Erwärmung und Entweichen von Salzsäuregas einen Umschlag der dunkelgrünen Farbe der Lösung ins Braunrote. Die dunkle Farbe der Lösung lässt nicht mit Sicherheit das Ende der Reaktion erkennen.

[43]) Liebig's Annalen 212, 216.

daher wurde zu der kalten Lösung des Farbstoffs in Chloroform die berechnete Menge Isocyanphenylchlorid hinzugegeben. Unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas erwärmte sich das Gemisch und wurde zur Beendigung der Reaktion bei 55° ½ Stunde lang digerirt. Die heisse, braunrote Lösung wurde von geringen Mengen Harz abfiltrirt und zur Trocknis eingedampft. Als Rückstand blieb eine schwarzbraune, krystallinische Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht und dann der rote Rückstand aus Chloroformlösung mit Alkohol gefällt. Auf diesem Wege erhält man aber keine schönen Krystalle. Beim Umkrystallisiren nur aus Chloroform oder Benzol schien der Körper sogar amorph herauszukommen, ging beim Kochen mit Alkohol aber wieder in den krystallisirten Zustand über. Es wurde daher die Lösung in Benzol mit soviel Alkohol versetzt, dass sie eben noch klar blieb, dann nochmals aufgekocht und in einer Schale sich selbst überlassen. Es krystallisirten dann feine, glänzende, durcheinander gewürfelte Nädelchen von ziegelroter Farbe, welche den Schmelzpunkt 180 bis 181° zeigten. Gleichung:



Aus 9 g Farbstoff wurden 6 g des reinen Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfocarbazons erhalten.

Analysen:

I. 0,2048 g Subst. gaben 0.5085 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

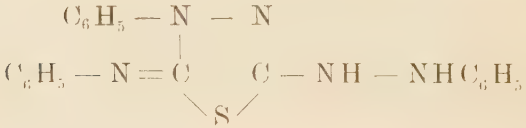
II. 0,2015 „ „ „ 33,3 ccm N, b = 760 mm, t = 15°.

III. 0.2392 „ „ „ 0.1532 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_5S$			Gefunden I.	II.	III.	
C:	240 =	67,23 pCt.	67,71	—	—	pCt.
H:	15 =	4,20 „	4,48	—	—	„
N:	70 =	19,61 „	—	19,36	—	„
S:	32 =	8,96 „	—	—	8.79	„
	357 =	100,00 pCt.				

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

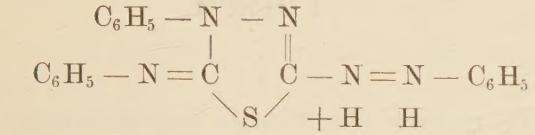
Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfocarbazid.



Leitet man in eine heisse Suspension des Isocyanphenyl-ψ-Diphenylsulfocarbazons in alkoholischem Ammoniak Schwefelwasserstoffgas, so löst es sich nur sehr langsam, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt.

Etwas leichter geht die Reaktion von statten, wenn man das Carbazon mit einer Mischung von alkoholischem Ammoniak und wässrigem Schwefelammonium kocht. Von dem noch ungelösten Körper wurde heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich dann beim Erkalten schneeweisse, glänzende, fächerförmig immer weiter sich

verzweigende Nädelchen ab. Im Kapillarrohr schmelzen dieselben bei 150° unter Rückbildung des Azokörpers zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Carbazid bald rot, mit Eisenchlorid erwärmt geht es sehr schnell in das Carbazon über. Es entsteht nach der Gleichung:



Vorliegende Arbeit wurde in der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privat-Dozenten Dr. Freund, für seine mir jederzeit in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen. Auch ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Liebreich für sein gütiges Interesse herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure findet durch die Hypothese von Le Bel und van 't Hoff ihre ungezwungenste Erklärung.

II.

Die Annahme der Tautomerie ist für einige Reaktionen unentbehrlich.

III.

Die Auffassung der Chinone als Diketone ist der Auffassung als Superoxyde vorzuziehen.

Vita.

Natus sum Eugenius Albertus König die VI. mensis Septembris anno h. s. LXVIII in urbe rhenana, cui est nomen Barmen, patre Alberto, matre Paulina e gente Weyersberg. Fidei addictus sum evangelicae. Puerum me parentes in gymnasium reale urbis meae tradiderunt, ubi post undecim annos testimonium maturitatis adeptus sum. Vere a. h. s. LXXXVI universitatem Friburgensem, autumno a. LXXXVII Monacensem, a. LXXXVIII Berolinensem adii ibique studiis chemicis me dedidi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Baumann, Beckenkamp, Dilthey, Freund, Hofmann †, Klein, Lommel, Rammelsberg, Steinmann, Tschirsch, Willgerodt.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis virorum excellentissimorum interfui Scheidt, Finkener, Liebreich.

Quibus omnibus praeceptoribus humanissimis gratias ago maximas semperque habebo.